

ESTUDIO DE MATERIALES USANDO MECANICA CUANTICA

María Rosario Soriano

Departamento de Ingeniería Química
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires
Medrano 951, (C1179AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina
mrs@secyt.frba.utn.edu.ar

Recibido el 16 de Febrero del 2010, aprobado el 15 de Marzo de 2010

Resumen

En este artículo tratamos de hacer una detallada revisión de los métodos DFT y de la familia (L)APW comenzando desde los conocimientos básicos que todo físico, químico o ingeniero adquiere durante su carrera. Recorreremos los temas más importantes haciendo énfasis en aquellos que se relacionan con el tema en cuestión. El lector es llevado de la mano para introducirse paso a paso dentro de los métodos DFT y (L)APW. El artículo está escrito para ayudar a los que se inician a comprender mejor lo que significan estos cálculos computacionales sobre materiales. Van a encontrar muchas fórmulas que presentan subíndices y supraíndices que a primera vista pueden asustar. Pero la notación es necesaria como una herramienta de aprendizaje.

PALABRAS CLAVES: DFT - (L)APW - ECUACIONES KOHN - SHAM - FUNCIONAL DE CORRELACIÓN E INTERCAMBIO.

Abstract

This article tries to give a rather detailed overview of DFT and the family of (L)APW-methods, but starts from the knowledge that every physicist, chemist and engineer has acquired at an undergraduate level. It brushes up the most important of these undergraduate items with emphasis on those aspects that will play a role in the main subject. The reader is taken at the hand, and is step by step introduced into DFT and the (L)APW-methods. This article is meant to help a beginner to acquire a deeper understanding about what material computational calculations means. You will find many formulae that contain tons of indices. At first sight, this might scare someone. Nevertheless, this crowded notation is necessary as a learning tool.

KEYWORDS: DFT - (L)APW, KOHN - SHAM EQUATIONS - EXCHANGE - CORRELATION FUNCTIONAL

Introducción

Hoy en día sabemos que la materia está constituida por un conjunto de átomos: a cada elemento químico le corresponde un tipo diferente de átomo. Contar con un modelo para describir la estructura de la materia consiste en establecer el arreglo de los átomos, representando sus posiciones relativas y su distribución en cada material. Para la estructura del átomo consideramos un núcleo y los electrones que lo rodean, cada tipo diferente de átomo tiene Z electrones que lo caracterizan. Cada uno de los electrones está en un estado característico, y ese estado se trata de la energía que haría falta ejercer para arrancarlo del átomo. Los valores de esas energías permiten clasificar los electrones en capas de energía claramente separadas y cada capa permite sólo un número determinado de electrones. Para el átomo de hidrógeno ($Z = 1$) la única capa tiene una energía de 13,6 eV mientras que la capa más interna del uranio ($Z = 92$) tiene 115600 eV. Los electrones más externos de todos los átomos poseen energías del orden de algunos electrón-voltios.

En las transformaciones físicas y en las reacciones químicas sólo se modifican los estados de los electrones más externos del átomo. Un químico en el laboratorio, alguien en la cocina o incluso el metalurgista en grandes hornos no alcanzan las energías de los electrones internos de los átomos. Podemos decir, en una buena aproximación, que el carozo o corazón del átomo, el núcleo más los electrones internos, son inmutables. Toda la materia está compuesta de un conjunto de entidades que podemos llamar partículas. En algunos casos estas partículas son los mismos átomos, pero rara vez lo son tal como están en estado aislado, más bien los átomos en la materia se encuentran con las capas de electrones externos modificadas, además muchas veces las partículas son conjuntos de átomos en arreglos que llamamos moléculas. Cuando tratamos con sólidos llamamos celda unitaria a un conjunto de varios átomos en posiciones determinadas que se repite en forma periódica. En el estado gaseoso decimos que las partículas están unas bastante aisladas de las otras. Mientras que en la materia condensada los átomos o las partículas se encuentran unas en contacto con las otras, con lo que se ven sometidas a interacciones. Esto puede alterar fuertemente las capas de electrones externos, dependiendo del entorno de cada átomo.

Cuando dos átomos se aproximan existe una distancia mínima de acercamiento ya que los átomos no pueden ínter penetrarse. Este proceso puede compararse al de dos esferas rígidas que se ponen en contacto, aunque el modelo de esferas rígidas no sea bueno para la descripción de otros aspectos del comportamiento de la materia.

Propiedades como la temperatura, la presión, la estructura electrónica, la composición, el desorden son las que determinan las propiedades de los materiales. La escala que podemos usar para observar el comportamiento de la materia puede variar en varios órdenes de magnitud desde metros, mm, μm , nm hasta la escala atómica de los Å . Este amplio rango requiere descripciones completamente diferentes y como consecuencia siguen leyes diferentes desde las de la física del continuo hasta llegar a las de la mecánica cuántica. Necesitamos la mecánica cuántica para describir la estructura electrónica que es la responsable de las propiedades tales como estabilidad, unión química, relajación de los átomos, transiciones de fase, el comportamiento magnético, óptico, mecánico, eléctrico, etc. En este trabajo queremos enfocarnos en la escala atómica, donde podemos comenzar con la descripción del cristal ideal que se estudia a temperatura cero. Por décadas los cálculos *ab initio* se vieron restringidos a cálculos a 0 K o más precisamente estos cálculos no tenían en cuenta la temperatura. Hoy este impedimento ya no existe, en métodos que evalúan propiedades vibracionales y funciones termodinámicas que dependen de la temperatura están disponibles modelos y opciones que la tienen en cuenta.

Uno de los logros más significativos de la ciencia computacional en materiales es la habilidad para predecir las propiedades de un material con un nivel de precisión y confianza que está alcanzando, y en algunos casos superando, el nivel experimental. Las propiedades de los materiales que se han vuelto accesibles al cálculo computacional abarcan un amplísimo rango de estudios como la estructura de sólidos, defectos, superficies, interfaces, termoquímica, propiedades mecánicas, excitaciones electrónicas y comportamiento magnético. Esta extraordinaria capacidad de análisis y estudio resulta de suma importancia para los investigadores experimentales y

hoy forma parte de la investigación industrial y de la ingeniería en materiales. Dentro de este contexto este artículo se enfoca en los métodos *ab initio*, ya que se trata de una aproximación que nos ofrece una visión única y profunda dentro de los materiales y tiene una capacidad predictiva enorme en nuevos sistemas. Un área especialmente interesante es la conexión entre el nivel electrónico de la estructura y el comportamiento macroscópico del material.

Los cálculos *ab initio* preferentemente dentro de la aproximación de la Funcional de la Densidad (DFT) formulada por Hohenberg y Kohn (1964), y Sham (1965), para problemas de muchos cuerpos, tomando la interacción entre los núcleos y los electrones en una serie de ecuaciones para un electrón, esto se conoce como la ecuación de Kohn-Sham (1965). Se han desarrollado varios métodos para la resolución de esta ecuación y el más preciso es la Aproximación de Ondas Planas Aumentadas (LAPW). Existen distintos códigos computacionales que resuelven problemas basados en esta aproximación. El código WIEN2k (Schwarz, 2002) se usa en todo el mundo para resolver propiedades de cristales en la escala atómica. Las propiedades elásticas de un cristal ideal se pueden calcular deformando la celda unitaria, bajo presión (variando el volumen) o aplicando una tensión. En este proceso los átomos pueden variar sus posiciones y se lo puede llevar al equilibrio conociendo las fuerzas que actúan. A partir de diferentes tensiones a las que se somete la red, podemos calcular los potenciales estáticos de la red. Con este resultado, se pueden obtener: el volumen de equilibrio, las constantes elásticas y las derivadas de las presiones. Hoy en día estos cálculos se pueden

de muchas partículas?: Teoría de la funcional de la densidad

Un sólido es una colección de partículas pesadas (los núcleos) cargadas positivamente y otras más livianas cargadas negativamente (los electrones). Si tenemos N núcleos estaremos lidiando con un problema de N+ZN partículas que interactúan electromagnéticamente. Este es un problema de muchos cuerpos y como los electrones son tan pequeños (y livianos) se necesita de la mecánica cuántica para resolverlo. Las ecuaciones de la mecánica cuántica no son sencillas, sin embargo la ecuación de Schroedinger se presenta de un modo simple:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

\hat{H} es el hamiltoniano, un operador que nos permite encontrar las energías que ligan a los electrones en los átomos y de allí podemos obtener información que es clave en el estudio de las propiedades de los materiales. En la ecuación (1) vemos que el \hat{H} , el operador energía, aplicado a una función de onda (ψ) da como resultado un valor constante, la energía (E) y se recupera la función de onda. Para quienes estén familiarizados con algunas operaciones y funciones matemáticas, puede resultarles conocido que las derivadas de funciones exponenciales vuelven a dar la función exponencial. De esto se trata la ecuación Schroedinger, las funciones para el átomo de hidrógeno son funciones exponenciales y el operador hamiltoniano contiene derivadas segundas que describen la energía potencial y cinética del sistema. La expresión para el hamiltoniano exacto para un sistema de muchas partículas aparece un poco más complicada y es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2)$$

llevar a cabo en computadoras medianamente poderosas, para sistemas de unos cientos de átomos por celda unitaria. Los resultados de los cálculos DFT pueden dar parámetros que se usan en otros modelos para estudiar efectos a mayor escala.

¿Cómo resolvemos problemas cuánticos

En esta ecuación M_i representa las masas de los núcleos separados entre ellos por distancias R_i , los electrones tienen masa m_e y se encuentran separados por distancias r_i . El primer y el segundo término corresponden a la energía cinética del operador del núcleo y de los electrones respectivamente. Los últimos tres términos describen las interacciones de

Coulomb entre los electrones y los núcleos, entre los electrones y los electrones y, finalmente, entre los núcleos y los núcleos. No hay forma de resolver este problema en forma exacta. Para poder obtener resultados habrá que hacer aproximaciones. Estas aproximaciones se consideran de tres niveles diferentes. Las dos primeras las vemos en los próximos párrafos, mientras que la tercera aproximación la analizaremos más adelante.

Un primer nivel de aproximación se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer. Ésta considera que los núcleos, mucho más pesados que los electrones, se mueven mucho más lentamente. Por eso los podemos "congelar" en posiciones determinadas y considerar que los electrones están en equilibrio instantáneo con ellos. En otras palabras dejamos que sólo los electrones sean nuestros *jugadores* en el problema de muchos cuerpos. Los núcleos quedan fuera y se reducen a ser una fuente de carga positiva, los dejamos fuera de la nube de electrones. Al hacer esta aproximación, nos quedamos con una colección de NZ cargas negativas interactuando, que se mueven bajo el potencial del núcleo (que ahora consideramos en forma externa). ¿Cuáles son las consecuencias de esta aproximación sobre el hamiltoniano? El núcleo ya no se mueve, su energía cinética es cero y el primer término desaparece. El último término se reduce a una constante. Nos quedamos con el término de la energía cinética del gas de electrones (T), la energía potencial de las interacciones electrón-electrón (V) y la energía potencial de los electrones bajo el potencial de los núcleos (V_{ext}). Esto lo escribimos ahora:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (3)$$

Es interesante notar que la energía cinética electrón-electrón (V) depende únicamente del hecho que estamos tratando con un sistema de muchos electrones y no con un sistema de muchos protones, donde las cargas nucleares tendrían un rol importante. Esta ecuación es independiente del sistema (Cl_2 o CH_4 , Ni o Ag, bcc-Fe o fcc-Fe). Se trata de una ecuación universal. La información sobre el sistema en particular, qué núcleos y qué posiciones, está enteramente determinada por V_{ext} .

Presentamos ahora nuestro segundo nivel de

aproximación que es la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT, Dreizler (1990) y Parr (1989)) propiamente dicha. El problema cuántico con que tenemos que lidiar luego de haber hecho el primer nivel de aproximación (Born-Oppenheimer) es mucho más simple que el original, pero aún es muy difícil de resolver. Existen distintos métodos para realizar cálculos con la ecuación (2) en forma asequible, una forma histórica muy conocida es la aproximación de Hartree-Fock, el método de Hartree (1928) y Fock (1930). Un método que funciona muy bien para átomos y moléculas y se usa mucho en química cuántica. Pero para sólidos no es muy preciso. No vamos a explicar aquí HF sino un método más moderno y poderoso, la teoría de la Funcional de la Densidad. Aunque sus orígenes se remontan a los años 30 del siglo 20, se estableció esta teoría, DFT, formalmente en 1964 con los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964). Ellos establecieron que existe una correspondencia entre la densidad de estado (ρ) fundamental de un sistema de muchos electrones (átomos, moléculas, sólidos) y el potencial externo V_{ext} . Una consecuencia inmediata es que el valor esperado para cualquier observable del estado fundamental es únicamente una funcional exacta de la densidad de estado del electrón. Escribimos una nueva expresión:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

$E_{V_{ext}}$ es la funcional de la energía del estado fundamental y F_{HK} la funcional de Hohenberg y Kohn, que es universal para un sistema de muchos electrones. $E_{V_{ext}}$ alcanza un valor mínimo (igual al estado fundamental de energía) para una densidad que corresponde a V_{ext} .

Un gas homogéneo de electrones, o gas uniforme de electrones es el modelo de Jellium (Ceperley (1980)), un sólido imaginario donde la carga nuclear se desparrama en forma homogénea en el espacio. Este material es completamente isotrópico e idéntico en todo el espacio. Por lo tanto la densidad electrónica es constante:

$$\rho(\vec{r}) = \rho = \frac{N}{V} \quad (5)$$

N es el número de electrones del material y V es el volumen. El parámetro ρ es lo único que necesitamos para especificar completamente el gas homogéneo de electrones. Si los electrones no interactúan, nos encontramos en el caso del gas de electrones libres, que es el único que podemos resolver en forma directa. El problema es mucho más complicado para un gas de electrones que interactúan. En este caso los cálculos numéricos para encontrar la energía total se hacen con Monte-Carlo cuántico. Restando la energía cinética de las partículas que no interactúan y la energía de Hartree se obtiene un valor numérico para la energía de correlación e intercambio ϵ_{xc} . Esto se hace para muchas densidades (ρ) y se obtiene la función $\epsilon_{xc}(\rho)$. Se debe destacar que $\epsilon_{xc}(\rho)$ es una función de ρ y no una *funcional*.

Decir que G es una *funcional* de τ , $G(\tau)$, significa que G es un número cuyo valor depende de la forma de la función $g(\tau)$. En otras palabras: para cada función g (definida en el mismo dominio de τ) la funcional $G(\tau)$ devuelve un único número, una funcional es una función de función. La integral de una función es una funcional.

La *funcional de la densidad* de Hohenberg y Kohn, F_{HK} , es universal para cualquier sistema. La energía $E_{V_{ext}}(\rho)$ toma un valor mínimo (igual a la energía total del nivel fundamental) para el estado de densidad fundamental que corresponde a V_{ext} . No queremos probar estos teoremas pero vamos a sacar algunas implicancias usando tres palabras clave. Invertibilidad (correspondencia uno a uno), universalidad y acceso variacional al valor mínimo.

Primero la correspondencia uno-a-uno entre la densidad del estado fundamental y el potencial externo es intrigante. Es obvio que dado un sistema de muchos electrones hay un único potencial externo que a través del hamiltoniano (2) y la ecuación de Schroedinger (1) da un único nivel fundamental para una función de onda la densidad electrónica correspondiente será fácil de encontrar. Un potencial externo nos permite encontrar de manera claramente definida una única densidad para el nivel fundamental que se corresponde con el mismo. Intuitivamente puede parecer que la densidad contiene menos información que la función de onda. Si esto fuera cierto no sería posible en-

contrar un único potencial externo para una dada densidad del nivel fundamental. El primer teorema de Hohenberg y Kohn dice que esto es posible! La densidad contiene tanta información como tiene la función de onda, todo lo que podemos conocer de un átomo, una molécula o un sólido. Todas las cantidades observables pueden obtenerse de forma unívoca a partir de la densidad; esto es, pueden escribirse como funcionales de la densidad. Debido a esto esta aproximación ha tenido un gran éxito, que se demuestra en años de aplicaciones y cálculos muy rigurosos con resultados de gran precisión.

Segundo, la universalidad del operador energía de Hohenberg y Kohn es clave en estos cálculos. La ecuación (2) se puede escribir fácilmente usando operadores densidad, y suponiendo que la densidad del estado fundamental se conoce y que la contribución del potencial externo puede calcularse exactamente. No conocemos una forma explícita de escribir la funcional F_{HK} . Pero, de cualquier manera, F_{HK} no contiene información sobre los núcleos y sus posiciones, es una función universal para un sistema de muchos electrones. Esto significa, en principio, que existe una expresión de F_{HK} que puede usarse para cada átomo, molécula o sólido que queramos imaginar.

Tercero, el segundo teorema hace posible usar el principio variacional de Rayleigh-Ritz para poder encontrar la densidad del estado fundamental. Entre los métodos aproximados para resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para varias partículas que interactúan, se encuentra el método variacional. Este método se basa en el hecho de que si conocemos el operador H (hamiltoniano) para un sistema y ϕ es una función normalizada, que se comporta adecuadamente y satisface las condiciones de contorno del problema, podemos resolver la integral variacional:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad (5)$$

donde E_0 es el autovalor mas bajo para la energía. El significado de este teorema es que siempre podemos calcular un límite superior de la energía del estado fundamental.

Fuera del infinito número de posibles densidades que podríamos encontrar, la que minimiza $E_{V_{ext}}$ es la densidad del estado fundamental que le corresponde a ese potencial externo $V_{EXT}(r)$. Por supuesto esto sólo lo podemos hacer si conocemos F_{HK} . Y una vez que lo tenemos todo el conocimiento sobre el sistema es alcanzable. Debemos notar algo más sobre el sentido de la funcional de la energía $E_{V_{ext}}$. Cuando se evalúa la densidad correspondiente a un V_{ext} particular para un sólido, obtenemos la energía del estado fundamental. Cuando se evalúa para cualquier otra densidad el valor que se obtenga no tiene ningún sentido físico.

Analizamos ahora en detalle las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham se publicaron en 1965, lograron que DFT se convirtiera en una herramienta útil y un procedimiento práctico para obtener la densidad de los estados fundamentales. Re escribimos la funcional de Hohenberg y Kohn. La energía de correlación la definimos como la parte de la energía total que está presente en la solución exacta, pero ausente en la solución de Hartree-Fock. Las funcionales de la energía total $E_e(\rho)$ y $E_{HF}(\rho)$ correspondientes a los hamiltonianos de Hartree-Fock son respectivamente:

$$E_e = T + V \quad (6)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (7)$$

$$V = V_H + V_x \quad (8)$$

Aquí T y V son las funcionales de la energía cinética exacta y la energía potencial electrón-electrón, T_0 es la funcional de la energía cinética del gas de electrones que no interactúa, V_H es la contribución de Hartree y V_x es la contribución de intercambio. Substituyendo en las ecuaciones precedentes la funcional para la contribución de correlación será:

$$V_c = T - T_0 \quad (9)$$

La contribución de intercambio a la energía total se define como la parte que está presente en la solución de Hartree-Fock pero ausente en la solución de Hartree. Así la funcional de Hartree es

$$E_H = T_0 + V_H \quad (10)$$

podemos definir como funcional de la energía de correlación V_x :

$$V_x = V - V_H \quad (11)$$

A partir de estas nuevas expresiones se puede escribir la funcional de Hohenberg y Kohn de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + (T - T_0) \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) \\ &= T_0 + V_H + (V_c + V_x) \\ &= T_0 + V_H + V_{xc} \end{aligned} \quad (12)$$

Aquí V_{xc} es la funcional de energía de correlación e intercambio. No la conocemos formalmente ya que contiene las dificultades de intercambio y correlación, que aún no sabemos calcular. Si consideramos que conocemos V_{xc} , podemos escribir explícitamente la funcional de la energía:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (13)$$

Pero también podemos usar el segundo teorema de Hohenberg y Kohn para encontrar el estado fundamental de la densidad, aunque podríamos no ganar nada con esta transformación. En lugar de esto podemos interpretar la expresión de la ecuación (13) como la funcional de energía

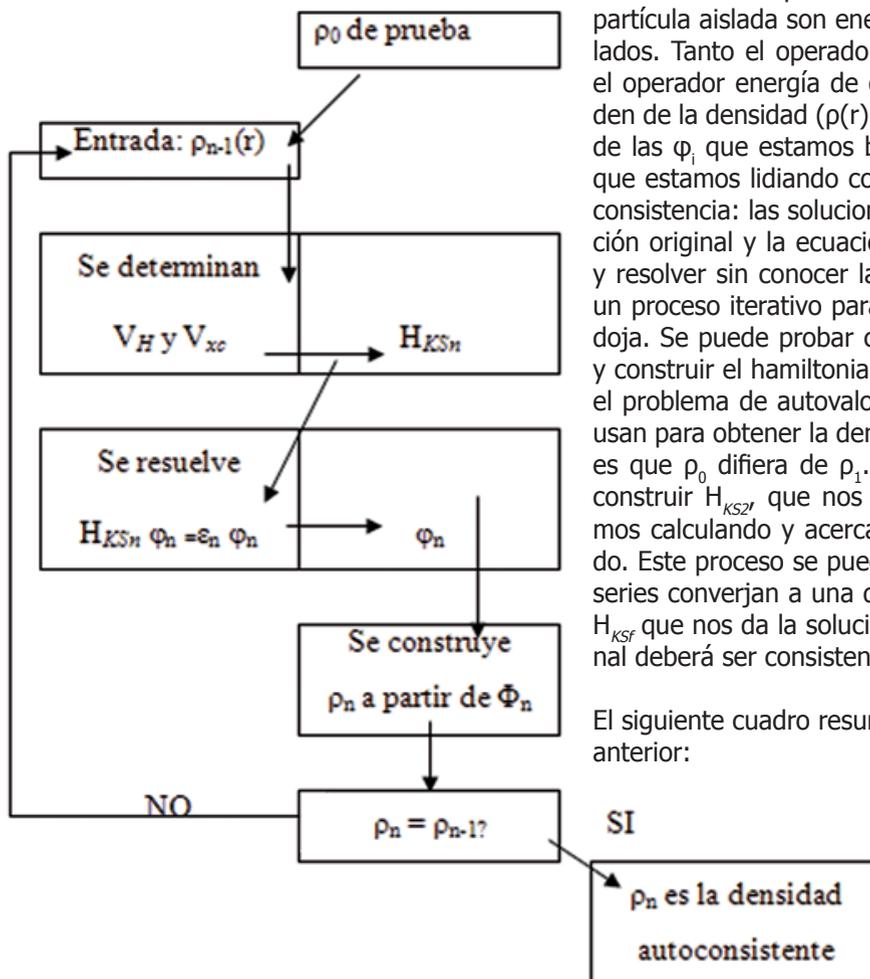
del gas de electrones clásico que no interactúa, sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos y uno debido a los efectos de correlación. Esta manipulación de las ecuaciones simplifica el hamiltoniano que ahora toma la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (14)$$

Donde el potencial de intercambio y correlación aparece como la derivada de la funcional. Y ahora el teorema de Hohenberg y Kohn puede ser formulado como: la *densidad exacta del estado fundamental para un sistema de N electrones es:*

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (15)$$

donde las funciones de onda para una sola partícula



cula son las soluciones de la ecuación de Khon-Sham, del nivel N de más baja energía:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (16)$$

Puede parecer que no hemos ganado mucho. Pero ahora para encontrar la densidad del nivel fundamental no necesitamos usar más el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, podemos confiar en resolver las ecuaciones familiares de Schroedinger para una partícula interactuando. La alternativa de usar las ecuaciones regulares de Schroedinger nos llevará a un sistema más difícil de ecuaciones diferenciales por las interacciones entre los electrones. Hay que tener cuidado aquí porque las funciones de onda de una partícula no son las funciones de los electrones! Describen matemáticamente cuasi partículas, sin un verdadero sentido físico. Podemos garantizar únicamente que la densidad sobre *todas* estas cuasi partículas va a ser igual a la densidad electrónica. Tampoco las energías (ϵ_i) de cada partícula aislada son energías de electrones aislados. Tanto el operador de Hartree (V_H) como el operador energía de correlación (V_{xc}) dependen de la densidad ($\rho(r)$), que a su vez depende de las ϕ_i que estamos buscando. Esto significa que estamos lidiando con un problema de auto consistencia: las soluciones determinan la ecuación original y la ecuación no se puede escribir y resolver sin conocer la solución. Necesitamos un proceso iterativo para escapar de esta paradoja. Se puede probar con una densidad inicial y construir el hamiltoniano con ella. Se resuelve el problema de autovalores, y los resultados se usan para obtener la densidad. Lo más probable es que ρ_0 difiera de ρ_1 . Ahora usamos ρ_1 para construir H_{KS2} que nos lleva a ρ_2 , y así seguimos calculando y acercándonos al valor buscado. Este proceso se puede repetir hasta que las series converjan a una densidad que genera un H_{KSf} que nos da la solución ρ_f : esta densidad final deberá ser consistente con el hamiltoniano.

El siguiente cuadro resume la descripción anterior:

Algo más sobre la funcional de correlación e intercambio

El esquema descrito para Khon-Sham era exacto salvo por la aproximación de Born-Oppenheimer, que es la única aproximación realizada. Pero no hemos tenido en cuenta el hecho de que no conocemos la funcional de intercambio y correlación. Y es aquí donde las aproximaciones entran en la teoría. La que más se utiliza se conoce como la Aproximación de la Densidad Local (LDA) que postula que la funcional de intercambio y correlación toma la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (17)$$

La *función* (no la funcional) para un gas homogéneo de electrones se conoce numéricamente. Este postulado es bastante razonable: significa que la energía de correlación e intercambio debida a una densidad en particular se puede encontrar dividiendo el material infinitesimalmente en pequeños volúmenes de densidad constante. Cada uno de esos volúmenes contribuye a la energía de correlación e intercambio en una

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (18)$$

cantidad igual a la energía de correlación para un volumen idéntico lleno del gas de electrones, que tiene en conjunto la misma densidad que el material original tiene en ese volumen. No hay una ley que garantice que la verdadera energía de correlación e intercambio tenga esta forma, es sólo una aproximación razonable. Debido a esta aproximación, se espera que LDA se comporte bien para sistemas en los que la densidad varía lentamente. Pero sorprendentemente responde bien también en otros casos reales.

El siguiente paso lógico para mejorar LDA, es hacer la contribución de correlación e intercambio de cada volumen infinitesimal no sólo dependiente de la densidad local en ese volumen sino también de la densidad de los volúmenes vecinos. En otras palabras el gradiente de la densidad jugará un rol importante. Así

esta aproximación se llama Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) (Perdew (1992)). Aunque GGA funciona mejor que LDA, presenta algunos inconvenientes. Hay una sola funcional de intercambio y correlación LDA, porque es la única definición para ε_{xc} . Pero hay libertad para incorporar el gradiente de densidad y por lo tanto varias versiones de GGA (1er inconveniente). Más aun, en la práctica, uno ajusta una funcional GGA (felizmente unas pocas) con parámetros libres, a una gran cantidad de datos experimentales de átomos y las moléculas. Los mejores valores de estos parámetros se fijan y la funcional queda preparada para usarse en forma rutinaria en sólidos. Así este cálculo GGA no es *ab initio* estrictamente hablando ya que se usan algunos datos experimentales (2do inconveniente). De cualquier manera existen GGA que son independientes de los parámetros.

¿Cómo resolvemos las ecuaciones?

Hemos llegado ahora a nuestro tercer nivel de aproximación. Sin importar si se usó HF o DFT como aproximación, uno acaba con un conjunto infinito de ecuaciones para un electrón del siguiente tipo: (m es un número entero que cuenta los miembros del conjunto):

Llamamos \hat{H}_{sp} al hamiltoniano de una sola partícula que aparece en la ecuación (18) entre paréntesis. Para HF, V_α es el operador de intercambio. Los ϕ_m son los verdaderos orbitales HF de un electrón. El intercambio se trata en forma exacta aunque no se incluya la correlación, pero se la puede agregar. Para DFT, V_α es el operador intercambio y correlación, en L(S)DA, GGA u otra aproximación. El intercambio y la correlación se tienen en cuenta en forma aproximada. Los ϕ_m son expresiones matemáticas de los orbitales de una partícula. La similitud entre las ecuaciones de Hartree-Fock y Khon-Sham significa que se pueden utilizar las mismas técnicas matemáticas para resolverlas. Resolver cualquiera de estos métodos significa que queremos encontrar los coeficientes c_p^m que necesitamos para expresar ϕ_m como un conjunto de base:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b$$

(19)

La función de onda ϕ_m pertenece a una función de espacio de dimensiones infinitas, P es por lo tanto infinito. En la práctica se trabaja con un número finito de funciones base. Ese número limitado no podrá describir ϕ_m exactamente, pero se puede tratar de encontrar las bases que puedan generar una función lo "más cercana" a ϕ_m . Habiendo elegido las bases (y por lo tanto un conjunto finito de P) nos damos cuenta de que podemos manejar la función (18) como un problema de autovalores. La diagonalización de la matriz hamiltoniano nos dará los P autovalores de un conjunto base (si se necesitan más autovalores hay que aumentar P). Cuanto mayor sea P mejor es la aproximación de autovalores, pero será más demandante de tiempo el cálculo de diagonalización de la matriz. Se puede probar matemáticamente que para operadores hamiltonianos que se comportan adecuadamente siempre existe una matriz que es la matriz diagonal. Los elementos de la diagonal son los autovalores del hamiltoniano.

¿Qué es un buen conjunto de base? Si las funciones base se parecen a ϕ_m uno necesita unas pocas para describir adecuadamente la función de onda y por lo tanto la matriz será pequeña. Un conjunto así se llama eficiente. Estas consideraciones implican que de algún modo conocemos la solución de antemano. Un tal conjunto base no podrá ser muy general. Para un problema específico se llegará a la solución rápidamente pero para la mayoría de los casos describiría muy pobremente los autovalores. Un valor de P grande tiene un costo de tiempo que muchas veces no se puede afrontar, un valor pequeño, en cambio, dará autovalores aproximados poco aceptables. Estas aproximaciones conllevan muchas propiedades de las funciones base y por eso se llaman bases *tendenciosas*. El arte de la física teórica de la materia condensada es encontrar conjuntos de base que sean simultáneamente *eficientes* y *no tendenciosos*. Se han desarrollado dos grandes familias de bases, las ondas planas y las ondas planas aumentadas (Loucks (1967)), cada una a su manera intenta contemplar este compromiso.

Buscando las funciones base: el método de pseudopotenciales

Hemos formulado dos requerimientos principales para el conjunto de funciones de base necesarias para tener los autovalores del hamiltoniano para un sólido: deben ser *no tendenciosas* y *eficientes*. Además sería muy bueno si fueran matemáticamente simples. Esto hace la teoría y el desarrollo computacional mucho más fácil. Un conjunto base que no es tendencioso y es simple es el conjunto de ondas planas. En la práctica no se puede trabajar con un conjunto infinito de funciones base y hay que llevarlo a un límite. Para las ondas planas esto se logra limitando un parámetro K_{max} . Esto corresponde a una esfera de radio K_{max} centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores que caen dentro de esta esfera son los que se tienen en cuenta en el conjunto de base. La energía que se obtiene así se suele llamar la energía de corte. Este proceso se repite para cada punto K de manera de tener una muestra suficientemente densa de la primera zona de Brillouin. ¿Necesitaremos muchas o unas pocas ondas planas? El número lo determina la escala más pequeña que queramos describir en el espacio real. Consideremos las funciones para los niveles 3s del Ca. Para describir lo que ocurre con las funciones correspondientes entre el núcleo y una distancia de 0,1 Å las ondas planas tienen que tener un periodo al menos un orden menor que dicha distancia (0,01 Å ó 10^{-12} m). Esto nos da un $K_{max} = 2\pi / (10^{-12} \text{ m}) = 6,3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, calculamos el volumen de una esfera con este radio (10^{-39} m^{-3}) lo dividimos por el volumen de la primera zona de Brillouin y obtenemos que para una red cúbica, cuya constante sea de unos 3 Å, se necesitarían 10^8 ondas planas, que requiere la diagonalización de muchísimas matrices ($10^8 \times 10^8$), que está muy por encima de lo que puede calcularse hoy con una buena supercomputadora!

¿Deberíamos concluir que no podemos usar un conjunto de ondas planas? Esperamos que luego de todo este análisis la respuesta sea negativa. Sigamos profundizando sobre estas funciones de ondas planas que estamos proponiendo. La parte más oscilante de la función es la cola, la región cercana a los núcleos. Pero además esta región en los sólidos está alejada de la región de los átomos donde ocurre la química y los electrones aquí no se comportan muy diferentes de los electrones libres. Enton-

ces se puede reemplazar el potencial de las regiones más internas por pseudopotenciales (Pickett (1989)), esto se hace para lograr colas de funciones de onda suavizadas dentro de los átomos y así sólo se necesitan unas pocas funciones planas. En las regiones más externas de los átomos, los pseudopotenciales evolucionan hacia potencial verdadero, de manera que esta región del cristal se comporta como si nada pasara. En este sentido se puede usar un conjunto base de funciones planas para casos reales con una energía de corte de 272 eV. Esto corresponde a un K_{\max} de 4,5 ua⁻¹ y esto para una red cúbica de 3 Å necesita unas 270 ondas planas. Un conjunto de este tamaño es totalmente manejable.

No hay recetas únicas para construir pseudopotenciales para un elemento particular. Hay una infinidad de posibilidades. Podemos hablar de dos criterios para juzgar si un pseudopotencial es bueno, su *suavidad* y su *transferibilidad*. Un pseudopotencial es suave cuando se necesitan unas pocas funciones de ondas planas para describirlo. Hay un caso particular de pseudopotencial que se llaman ultrasuaves porque se necesitan una cantidad muy pequeña de ondas planas. Generalmente, lograr que un pseudopotencial sea suave es lograr que sea a medida para un elemento en su entorno específico. Lo que uno realmente quiere es un potencial que se pueda usar en cualquier entorno (moléculas, clusters, sólidos, superficies, aislantes, metales,...) en el que se encuentre el elemento. Ese es un potencial transferible. El arte, entonces, para crear buenos pseudopotenciales es encontrar potenciales que sean a la vez suaves y transferibles.

Aunque el método de los pseudopotenciales sea extremadamente útil existen razones por las que otras posibilidades son también atractivas. ¿Qué haríamos si estamos interesados en obtener información sobre la región cercana al núcleo? ¿Se puede hacer un conjunto base más eficiente? ¿Podemos usar otras funciones más eficientes que las ondas planas y que no requieran la introducción de pseudopotenciales? Sí, se pueden usar un conjunto de ondas planas aumentadas (APW). Aunque por razones didácticas tiene ciertas ventajas describirlo debemos anticipar que este es un método que ya no se usa. Pero su descripción es útil para llegar a sus sucesores el LAPW y el APW+lo. Las ideas del conjunto de base APW son si-

milares a nuestra introducción de pseudopotenciales. En una región alejada del núcleo, los electrones se pueden considerar bastante libres. Los electrones libres se describen con ondas planas. En la región cercana al núcleo los electrones se comportan como electrones en átomos libres, y quedarán mejor descritos por funciones atómicas. El espacio queda dividido en dos regiones: una alrededor de cada átomo, una esfera de radio R , que solemos llamar el molde de bollos (muffin tin), la parte del espacio ocupada por las esferas es la región del bollo; la otra es el resto del espacio que llamamos la región intersticial.

El conjunto base APW es dependiente de K como lo era la función de onda plana. La posición dentro de las esferas se da respecto del centro de cada esfera. La longitud y los ángulos especifican la dirección en coordenadas esféricas. En estas ecuaciones aparecen los armónicos esféricos (Y_l^m) que son solución del átomo de hidrógeno y se conocen. Aun así la energía no queda determinada. Aparecen aquí las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schroedinger para el átomo libre, también conocidas. Es una gran ventaja contar con soluciones conocidas para una parte de este cálculo. Para el verdadero átomo libre, las condiciones de contorno desaparecen para r (la separación entre las partículas) tendiendo a infinito y esto limita el número de valores de energía para los que se puede encontrar una solución. Pero estas condiciones de contorno no se aplican en este caso y podemos encontrar una solución numérica para cualquier energía. Estos valores no tienen sentido físico en sí mismos, pero eso no causa ningún daño, son sólo parte de las funciones bases, no las autofunciones que buscamos. Y como se parecen mucho a las autofunciones de la región del cristal que buscamos, pueden actuar como autofunciones de forma muy eficiente.

Las condiciones de contorno nos muestran que si una autofunción es discontinua, su energía cinética no quedará bien definida. Esta situación no puede ocurrir, y debemos lograr que las ondas planas presenten una concordancia entre la función dentro y fuera de la esfera, sobre la superficie completa de la esfera. Esto puede parecer extraño de lograr: una onda plana es oscilante y tiene una única dirección, ¿cómo puede coincidir totalmente con otra función que se basa en los armónicos esféricos sobre

la superficie de una esfera? Para lograrlo expandimos la onda plana en armónicos esféricos en el origen de la esfera de cada átomo. En principio esto nos daría infinitos términos para poder crear la concordancia. En la práctica habrá que truncarlos en algún valor. ¿Qué sería una elección razonable? La condición de que el producto del radio elegido para nuestro modelo del bollo (R_0) y el valor de corte de las ondas planas (K_{max}) debe tomar el valor de $I_{max} R_0 K_{max} = I_{max}$ nos permite determinar un buen valor para cortar la serie. No es necesario hacer cálculos con más valores que los que determina este requerimiento, porque obtendríamos un comportamiento inestable en los límites de la esfera.

A primera vista parece que podemos usar las APW como conjunto base y seguir de la misma forma que con las ondas planas para determinar los coeficientes de las autofunciones. Pero esto no funciona. Aun no encontramos la energía. Para poder describir los autoestados tenemos que definir la energía igual al autovalor de ese estado (energía de la banda). Pero esto es exactamente lo que estamos tratando de determinar! Estamos forzados a comenzar el cálculo con un valor de prueba y tomar esto como la energía. Con esto podemos determinar las APW y construir los elementos de la matriz hamiltoniano y la matriz recubrimiento (las APW no son ortogonales). Se determina la ecuación secular y nuestras energías de prueba deben ser raíces de esta ecuación. Esto no siempre ocurre y hay que probar un nuevo valor. Como ha cambiado la energía hay que determinar nuevos APW y lo mismo con los elementos de matriz. Con la ayuda de algoritmos, esta prueba continua hasta que se encuentra la raíz que buscamos. Y en ese momento el procedimiento se reinicia para conseguir el siguiente valor de energía. El tamaño del conjunto base se puede estimar ahora en unas 131 APW contra las 270 de las ondas planas.

El tiempo de cálculo queda determinado principalmente por la diagonalización de la matriz y aumenta como la potencia al cubo del tamaño de la base, lo que sugiere que APW es unas diez veces más veloz que un método de pseudopotenciales. De cualquier forma hay que reconocer que con un conjunto de ondas planas, se encuentran P valores con la diagonalización, con APW se necesita una diagonalización para cada autovalor. Esto hace al

método APW inherentemente lento y mucho más lento que el de pseudopotenciales.

Mejorando las funciones base:

I. El método LAPW

El problema con APW es que tenemos que construir los autovalores, aun desconocidos para los autoestados que estamos buscando. Aquí aparece el método de ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW) que nos permite hacer una expansión de Taylor para encontrar las energías. Se requerirá que la función en la esfera coincida tanto en valor como en pendiente en los límites de la esfera. Esto se puede lograr manipulando las ecuaciones y sus derivadas radiales. Esto da como resultado un sistema cuyos coeficientes pueden resolverse. Imaginemos que queremos resolver un sistema predominantemente de carácter p de un átomo. Esto significa que la expansión de LAPW es grande. Será entonces ventajoso tomar E_0 cerca del centro de la banda-p. Podemos hacer esto para cada estado (s, p, d, f) y para cada átomo. Como resultado no tendremos un E_0 universal sino un conjunto de $E_{1,l}^a$ bien elegidos con l hasta un valor 3.

Con $E_{1,l}^a$ fijado, se pueden calcular las funciones base de una vez y para todos. Se puede aplicar el mismo procedimiento que usamos para las ondas planas. Una diagonalización dará como resultado P bandas de energía. La precisión del conjunto de ondas planas lo daba K_{max} . Para el conjunto base de APW y de LAPW se puede usar el mismo criterio. Pero es mejor criterio para juzgar la exactitud el R_{min} entre el menor radio del bollo y el K_{max} . Esto se puede entender como sigue, si el menor radio del bollo aumenta, el punto más cercano al núcleo que puede alcanzar la onda plana se aleja del núcleo. Las partes de la función que ya no necesitamos describir con ondas planas son las que describen un comportamiento brusco, más brusco que el que aparece en cualquier región fuera de las intersticiales (esto es las más cercanas al núcleo). Se necesitan menos ondas planas para describir el resto, las partes suaves de la función de onda. K_{max} se puede reducir y $R_{min} K_{max}$ debería permanecer constante para que obtengamos una certeza semejante. Reducir K_{max} implica reducir el tamaño de las matrices y como la diagonalización de las

matrices es lo que resulta caro computacionalmente, un valor más grande de R_{\min} puede reducir significativamente el tiempo de computación. Por otro lado R_{\min} no puede ser muy grande, porque los armónicos esféricos no están preparados para describir funciones alejadas del núcleo. Comparando con un conjunto base de ondas planas, el conjunto LAPW puede ser significativamente menor. Podemos encontrar unas 195 bases para el caso que habíamos calculado 270 para las ondas planas. El tiempo de cálculo (mayormente para determinar la diagonalización) aumenta con el cubo del conjunto base, lo que hace que un LAPW sea 2 a 3 veces más rápido que ondas planas. Pero luego, en el cálculo, hay otros aspectos que van haciendo que LAPW se vuelva casi tan lento como APW.

II. LAPW con orbitales localizados (LAPW+LO)

No se dijo explícitamente qué estados electrónicos se calculan con el método LAPW. ¿Tendría sentido calcular el orbital $1s$ del Cu? No, porque este electrón está fuertemente ligado al núcleo y se comporta casi igual que en un átomo de Cu libre. Esos estados se llaman *estados del carozo*. El criterio es que un estado del carozo no participa directamente en las uniones químicas con otros átomos. Deben estar completamente contenidos dentro del molde del bollo de nuestro modelo. Los estados electrónicos que se salen fuera de la esfera del bollo se llaman estados de valencia, son los que participan en las uniones químicas, y son los que trata LAPW. Ocurre con frecuencia que estados con el mismo número cuántico l y diferente n , son estados de valencia. Por eso algunos estados se definen como semi-carozo. Debido a la aparición de este tipo de electrones es necesario agregar otro tipo de funciones base a las LAPW, las llamamos *orbitales localizados* (LO). Un orbital *localizado* se define para un l y un n en un átomo α particular. Los orbitales localizados son cero en la región intersticial del modelo y en las esferas de átomos diferentes de α , por eso se llaman *orbital localizado*. En la región del bollo del mismo átomo α se usa la misma base LAPW. Los orbitales localizados no necesitan estar conectados con las ondas planas en la región intersticial, no dependen de K . Agregar orbitales localizados aumenta el conjunto de bases LAPW. Si para cada átomo se agregan estados p y d la base se expande

en $3 + 5 = 8$ funciones por átomo en la celda unitaria. Este número es relativamente pequeño comparado con conjuntos de ondas LAPW que son de unos cientos de funciones. A causa de este pequeño aumento se aumenta también el tiempo de cálculo, pero los resultados con LO, son suficientemente mejores como para que valga la pena y se usan siempre.

III. El método APW+lo

El problema con el método APW era la dependencia con la energía del conjunto de bases. Este inconveniente se evita en LAPW+LO a costa de usar una base mayor. En el método APW+lo las bases serán independientes de la energía y será del mismo tamaño que el del método APW. En este sentido APW+lo tiene lo mejor de ambos métodos: APW y de LAPW+LO.

APW+lo contiene dos tipos de funciones base. Las primeras son las APW que ya se describieron, con su conjunto de energías correspondientes. Estas energías ya vimos que no son una buena descripción para los autovalores.

Este conjunto se aumenta entonces con un segundo tipo de funciones. Que son las de los orbitales *localizados*, pero un tipo diferente que las que describimos en LAPW, las llamamos lo en lugar de LO. Podemos usar el mismo conjunto de energía que en APW aunque no es estrictamente necesario. Se requiere que el orbital localizado sea cero en el límite del bollo (pero no que su pendiente sea cero). Así las APW y los lo son continuos en los límites de la esfera y ambas con derivadas discontinuas. Para resultados exactos las bases APW+lo tienen un tamaño comparable a APW lo que es siempre menos que LAPW+LO. Igualmente se deben obtener los autovalores diagonalizando como en LAPW+LO.

Para terminar este análisis podemos decir que habiéndose desarrollado estos modelos que van mostrando mejoras significativas en tiempo de cálculo y exactitud de los resultados se realizan hoy en día conjuntos de base que son combinaciones LAPW/APW+lo. La razón por la que LAPW necesita un K_{\max} mayor que APW se debe a que hay estados que son difíciles de tratar con LAPW. Estos son: los estados de valencia d y f ; y los estados en átomos que tienen una esfera (del bollo) mucho más pequeña que otras esferas en la celda unitaria.

Es muy ventajoso tratar estos casos con APW+lo. ¿Por qué? Usar APW+lo para un estado significa agregar $2l+1$ orbitales localizados por átomo. Esto hace que el conjunto base de APW+lo para el mismo $R_{\min} K_{\max}$ sea considerablemente mayor que una base LAPW. Pero esto se ve compensado porque el $R_{\min} K_{\max}$ es bastante menor para obtener muy buenos resultados, igualmente es bueno agregar estas funciones sólo cuando es estrictamente necesario. Esta aproximación da lugar a una mezcla de bases LAPW/APW+lo.

Conclusiones

El progreso notable en la arquitectura, capacidad y velocidad de las computadoras lleva a obtener un desarrollo continuo de los métodos de mecánica cuántica, permitiendo llevar a cabo cálculos en sistemas cada vez más complejos. Los métodos de pseudo potenciales se usan para celdas unitarias de unos 400 átomos y se han realizado cálculos *ab initio* en moléculas orgánicas. A pesar de los progresos logrados se necesitan urgentemente métodos cuánticos que converjan sistemáticamente a la solución exacta de la ecuación de Schroedinger manteniendo un esfuerzo computacional acorde al tamaño del sistema.

Hoy existe un creciente interés en las nanoestructuras, el estudio de sistemas de dimensiones muy reducidas, que presenta otro campo fascinante de aplicaciones. Esto incluye reacciones en superficie como las que ocurren en catálisis heterogénea, sensores y la degradación de materiales. Los tres desafíos críticos que guían el desarrollo de la teoría y la computación aplicada al estudio de materiales son: primero el enorme desfase entre las escalas de tiempo a nivel microscópico y atómico, segundo el deseo de estudiar sistemas más grandes y por último la necesidad de mayor precisión, sobre todo en el tratamiento de estados excitados. Los desarrollos más recientes en teorías como la Teoría de la Funcional de la Densidad proveen perspectivas prometedoras para las áreas que apuntan a hacer conexiones entre las ciencias del estado sólido, la ciencia molecular y la biología.

La ciencia de los materiales está encarando desafíos sin precedentes en áreas que incluyen la acumulación de energía, la microelectrónica, catálisis. Los logros experimentales y el equi-

pamiento que hoy existe hacen que se cuente con gran cantidad de datos y es necesario interpretarlos. Al mismo tiempo, se desarrollan nuevos métodos computacionales y la eficiencia del hardware y los programas crece con rapidez. Como resultado la ciencia computacional de materiales está creciendo aceleradamente.

La computación sirve a tres objetivos importantes: primero permite un análisis para la interpretación de los resultados experimentales, segundo ofrecen una guía para nuevos experimentos y tercero permiten la predicción de propiedades que pueden ser difíciles o incluso imposibles de medir.

Referencias

- CEPERLEY D. M. AND ALDER B.J. (1980) Ground state of the electron gas by stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566-569.
- DREIZLER R. M. AND GROSS E.K.U.,(1990) Density Functional Theory, Springer-Verlag, ISBN 3-540-51993-9.
- FOCK, V.Z. *Phys.* 61 (1930) 126 and *ibid.* 62 173.
- HARTEE, D. R. PROC. (1928) *Camb. Phil. Soc.* 24 89.
- HOHENBERG, P. AND KOHN, W (1964) *Phys Rev.* 136 B864.
- KOHN, W AND SHAM, L. J. (1965) *Phys Rev.* 140 A1133.
- LOUCKS T. L., (1967), Augmented Plane Wave method: a guide to performing electronic structure calculations, Benjamin, New York.
- PARR R.G., YANG W., (1989), Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York.
- PICKETT W. E., (1989), Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Physics Reports* 9 115-198.
- PERDEW J. P., AND WANG Y., (1992), "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy" *Phys. Rev. B* 45, 13244 – 13249
- SCHWARZ K., BLAHA P., MADSEN G. K. H., (2002) Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science. *Computer Physics Communications* 147, 71.